

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-153755

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/89
B01D 53/94
B01J 23/58
F01N 3/08
F01N 3/10
// B01J 20/06

(21)Application number : 2000-353370

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

(22)Date of filing : 20.11.2000

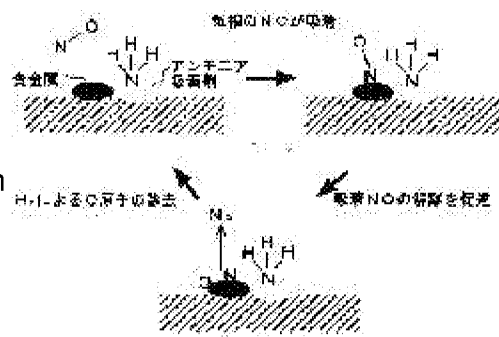
(72)Inventor : KAYAMA TOMOYUKI
KIZAKI YOSHIMI

(54) CATALYST FOR NITROGEN OXIDE TREATMENT AND METHOD FOR NITROGEN OXIDE TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent vain consumption of ammonia and decompose NO_x by addition of a slight amount or without addition of ammonia at all.

SOLUTION: Without direct reaction of ammonia itself with NO, ammonia works like a catalyst to decompose NO_x. NH₃ molecule donates electron to NO adsorbed on a noble metal through the noble metal adjacent to the NH₃ molecule. The electron goes to 2π* orbital of NO and since the 2π* orbital is antibonding orbital, N-O bond of NO is weakened. Consequently, NO becomes easy to be decomposed to N atom and O atom and N atom easily becomes N₂.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-153755
(P2002-153755A)

(43)公開日 平成14年 5 月28日 (2002. 5. 28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
B 0 1 J 23/89	Z A B	B 0 1 J 23/89	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/58	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/58		F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 6
F 0 1 N 3/08			B 4 G 0 6 9
		3/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-353370(P2000-353370)

(22)出願日 平成12年11月20日 (2000. 11. 20)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 香山 智之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 木崎 好美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

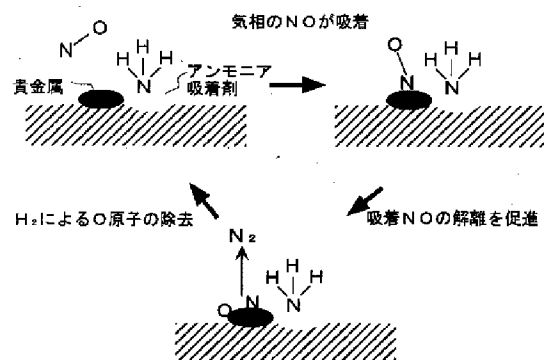
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素酸化物浄化用触媒及び窒素酸化物浄化方法

(57)【要約】

【課題】アンモニアの浪費を防止するとともに、少量のアンモニアの添加で、あるいは全くアンモニアを添加することなしにNO_xを浄化する。

【解決手段】アンモニア自身が直接的にNOに作用することなく、触媒的に作用してNO_xを浄化する。NH₃分子は、隣接する貴金属を介して貴金属に吸着されているNOに電子を供与する。すると電子はNOの2π*軌道に入り込み、2π*軌道は反結合性軌道であるためNOのN-O結合が弱められる。その結果、NOはN原子とO原子に解離し易くなり、N原子はN₂となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなることを特徴とする窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項2】 アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材をさらに担持してなることを特徴とする請求項1に記載の窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項3】 前記アンモニア吸着材はFe, Ni, Co及びMgから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の窒素酸化物浄化用触媒。

【請求項4】 アンモニア自身が直接的にNOに作用することなく触媒的に作用して窒素酸化物を浄化することを特徴とする窒素酸化物浄化方法。

【請求項5】 アンモニアをアンモニア吸着材に吸着させ、吸着したアンモニアが触媒的に作用することを特徴とする請求項4に記載の窒素酸化物浄化方法。

【請求項6】 窒素酸化物を水素及び炭化水素の少なくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成したアンモニア自身が直接的にNOに作用することなく触媒的に作用して窒素酸化物を浄化することを特徴とする窒素酸化物浄化方法。

【請求項7】 アンモニアをアンモニア吸着材に吸着させ、吸着したアンモニアが触媒的に作用することを特徴とする請求項6に記載の窒素酸化物浄化方法。

【請求項8】 前記アンモニア吸着材はFe, Ni, Co及びMgから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項5及び請求項7のいずれかに記載の窒素酸化物浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アンモニアを利用して窒素酸化物（以下、 NO_x という）を還元浄化する NO_x 浄化用触媒と NO_x 浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 発電所、各種化学工場あるいは自動車エンジンなどから排出される NO_x は、光化学スモッグや酸性雨の発生原因とされており、その効果的な除去手段の開発が望まれている。これら NO_x を含む排ガスは、多くの場合酸素を数容量%以上含むため、酸素存在下において NO_x を効率よく浄化できる処理法を用いる必要がある。

【0003】 このような処理法として、例えば排ガスをアンモニアと接触させるアンモニア脱硝法が知られている。このアンモニアを還元剤とするアンモニア脱硝法は、排ガスに酸素が1容量%以上共存していてもアンモニアが NO_x と選択的に反応するため、 NO_x 浄化率及び還元剤の使用効率の点から有利な方法とされている。

【0004】 このアンモニア脱硝法に用いられるアンモ

ニア脱硝触媒としては、例えば「触媒講座7（基本工業触媒反応）」（講談社発行）の第248頁に記載されているような V_2O_5 - TiO_2 触媒や、特開昭53-30995号公報に記載の触媒等が例示される。

【0005】 ところがこのようなアンモニア脱硝触媒では、 $\text{SV}=10000/\text{h}$ 程度の小さい空間速度をもつガスの浄化においては広い温度範囲で高い活性が得られるが、これを超える空間速度の場合には十分な活性が得られない。そのため十分な活性を得ようとすると必要な触媒量が多くなり、触媒装置が大型化するという欠点がある。

【0006】 そこで特開平10-146528号公報には、アルミナ（ Al_2O_3 ）担体に少なくともパラジウム（Pd）と亜鉛（Zn）を担持したアンモニア脱硝触媒が開示されている。このアンモニア脱硝触媒によれば、 $\text{SV}=10000/\text{h}$ を超えるような高い空間速度領域においても、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ の低い温度で高い NO_x 浄化活性が得られる。したがって触媒量が少なくとも十分な NO_x 浄化活性が得られ、触媒装置を小型化できるので自動車の排ガス浄化用触媒などとして用いることができる。

【0007】 しかしながらアンモニア脱硝触媒を用いる場合には、 NO_x 量に見合う量以上のアンモニアの添加が必要となり、過剰のアンモニアはそのまま排出されてしまうという不具合がある。

【0008】 脱硝機能を備えたアンモニア分解触媒としては、特開平5-146634号公報に記載の方法が既知である。この方法によれば、 NO_x を接触還元すると同時に、還元剤として注入されたアンモニアが貴金属上でNO及び N_2 まで酸化され、生成したNOと NH_3 の脱硝反応によってアンモニアが除去されるので、アンモニアの排出を抑制することができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら排出が抑制されるとはいえ、特開平5-146634号公報に記載の方法でも NO_x の浄化に寄与しない過剰のアンモニアが必要となり、アンモニアの浪費となる。

【0010】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、アンモニアを触媒的に用いて NO_x を浄化し、これによりアンモニアの浪費を防止するとともに、少量のアンモニアの添加で、あるいは全くアンモニアを添加することなしに NO_x を浄化することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の NO_x 浄化用触媒の特徴は、アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなることにある。

【0012】 この NO_x 浄化用触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材をさらに担持することも好ましい。

【0013】 また本発明の NO_x 浄化方法の特徴は、アンモニア自身が直接的にNOに作用することなく触媒的に作用して NO_x を浄化することにある。

【0014】さらに本発明のもう一つの NO_x 浄化方法の特徴は、 NO_x を H_2 及びHCの少なくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成したアンモニア自身が直接的に NO_x に作用することなく触媒的に作用して NO_x を浄化することにある。

【0015】アンモニアはアンモニア吸着材に吸着させ、それが触媒的に作用することが望ましい。

【0016】また上記アンモニア吸着材は、Fe, Ni, Co及びMgから選ばれる少なくとも一種であることが望ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の発明者らは、アンモニアと NO_x との反応機構を鋭意研究した結果、アンモニア自身が直接的に NO_x に作用することなく触媒的に作用して NO_x を浄化する反応を生じさせることに成功し、本発明を完成した。

【0018】本発明の NO_x 浄化用触媒では、アンモニア吸着材と貴金属と、を多孔質担体に担持している。以下、 NO_x としてNOを例にとり、反応機構を図1及び図2を参照しながら説明する。

【0019】 NH_3 が排ガス中に存在すると、その NH_3 はアンモニア吸着材に吸着される。一方、排ガス中のNOは貴金属に吸着される。 NH_3 分子は孤立電子対をもち電子供与体となり得る。よく知られている例は、プロトンへの電子供与に見られるように電子受容体に対して電子を直接供与する場合であるが、Ptなどの貴金属を介して電子を供与することも可能である。

【0020】したがって図2に示すように、吸着された NH_3 分子は、隣接する貴金属を介して貴金属に吸着されているNOに電子を供与する。すると電子はNOの $2\pi^*$ 軌道に入り込み、 $2\pi^*$ 軌道は反結合性軌道であるためNOのN-O結合が弱められる。その結果、NOはN原子とO原子に解離し易くなり、N原子は N_2 となって排出され、O原子は排ガス中のHC, CO, H_2 などの還元成分の酸化に消費される。

【0021】一方、アンモニア吸着材に吸着している NH_3 は、上記のようにNOの解離活性を高めるとともに、NOから生成したO原子と反応するH原子を生成する。これによって NH_3 も分解するので、NOの解離活性が高まるほど NH_3 の除去効率も向上する。

【0022】すなわち本発明の NO_x 浄化用触媒及び NO_x 浄化方法では、 NH_3 自体は変化せず触媒的に作用することで NO_x を浄化することができる。したがって少量の NH_3 を存在させるだけでよく、 NH_3 を浪費することがない。また NH_3 は排ガス中に予め添加してもよいし、反応によって生成した NH_3 を用いることもできる。

【0023】このような NH_3 の触媒的な作用は、Ptなどの貴金属が存在すれば起こり得るものであるが、還元反応の反応場となる貴金属の近傍において NH_3 が常にトラップされた状態にしておくことが好ましい。

【0024】そこで、本発明の NO_x 浄化方法には、アンモニア吸着材と、貴金属とを多孔質担体に担持してなる NO_x 浄化用触媒を用いることが望ましい。多孔質担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、ゼオライトなどが例示される。

【0025】アンモニア吸着材としては、 NH_3 を吸着可能であれば用いることができるが、アンモニア錯体を形成しやすいFe, Ni, Co及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属が望ましい。これらの金属の酸化物又は複合酸化物又は塩、あるいはアルミネートなどこれらの金属と担体との複合酸化物などがアンモニア吸着材として最適である。このアンモニア吸着材の多孔質担体への担持量は、担体1リットルに対して0.1～4.0g程度が好ましい。この範囲より少ないとアンモニア吸着能がほとんど得られず、これより多く担持すると貴金属の活性が低下するようになる。

【0026】貴金属としては、Pt, Pd, Rh, Irなどから選ばれる少なくとも一種が例示され、多孔質担体1リットルに対して0.1～10g担持するのが好ましい。この範囲より少ないと NO_x 浄化が困難となり、これより多く担持しても効果が飽和するとともにコストが増大する。

【0027】この NO_x 浄化用触媒の形状としては、ペレット状あるいはハニカム状など特に制限されず、従来の排ガス浄化用触媒と同様とすることができる。

【0028】本発明の NO_x 浄化方法では、触媒的に作用するから少量でよいといっても、 NH_3 を供給しなければならない。しかし自動車エンジンからの排ガスに適用する場合に、自動車に NH_3 ガスを搭載することは好ましくない。そこで、 H_2 あるいはHCなどの還元ガスによって NO_x を還元する際に生成する NH_3 を用いることが望ましい。

【0029】すなわち本発明のもう一つの NO_x 浄化方法では、 NO_x を H_2 及びHCの少なくとも一方からなる還元ガスによって還元し、生成した NH_3 自身が直接的に NO_x に作用することなく触媒的に作用して NO_x を浄化している。したがって NH_3 を供給する必要がなく、 NH_3 を貯蔵し供給するボンベなどを搭載するのが不要となるので、自動車の排ガス中の NO_x 浄化に好適である。

【0030】この NO_x 浄化方法を実施する触媒としては、上記した本発明の NO_x 浄化用触媒にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材をさらに担持したものが望ましい。換言すれば、この触媒は NO_x 吸蔵還元型触媒にさらにアンモニア吸着材を担持したものとすることができる。

【0031】 NO_x 吸蔵還元型触媒はリーン雰囲気では NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、リッチスパイクにより吸蔵されている NO_x が還元浄化される。そしてリッチスパイクに例えば H_2 が含まれていると、 NO_x と H_2 との反応により NH_3 が生成し、これが NO_x と直接反応して NO_x を還元する。そこでさらにアンモニア吸着材を担持していれば、

生成した NH_3 が上記したように触媒的に作用し、 NO_x の還元効率がさらに増大する。

【0032】 NO_x 吸蔵材としては、K, Na, Li, Csなどのアルカリ金属、Ba, Ca, Mg, Srなどのアルカリ金属、La, Nd, Sc, Yなどの希土類元素から選択される少なくとも一種を用いることができる。この NO_x 吸蔵材の担持量は、多孔質担体1リットルに対して0.05～2モル程度が望ましい。この範囲より少ないと NO_x の還元が困難となり、 NH_3 の生成も困難となる。また NO_x 吸蔵材をこの範囲より多く担持すると貴金属が NO_x 吸蔵材で覆われて活性が低下してしまう。

【0033】なお、 NO_x を還元して NH_3 を生成する場合には、還元剤として H_2 が特に好ましい。したがって排ガス中に H_2 を添加することが望ましいが、水素ポンペを搭載することも好ましくない。そこで水性ガスシフト反応によって排ガス中の CO と H_2O を H_2 と CO_2 に改質する CO シフト触媒を用いることが好ましい。この CO シフト触媒としては、セリアあるいはセリア-ジルコニア固溶体などの酸素吸蔵能を有する担体に貴金属を担持したものが好適である。

【0034】また NH_3 を生成させる他の方法として、エンジンの各気筒毎に設けられた触媒に還元剤をパルス的に噴射することにより、排ガス中の NO_x との反応により NH_3 を生成させる方法を用いることもできる。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0036】（比較例1） $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 120 g にPtを1.0 g とBaを0.2モル担持した NO_x 吸蔵還元型触媒を比較例1の触媒とした。

【0037】（実施例1）比較例1の触媒に、硝酸鉄を用いてFeをさらに0.2 g 担持して実施例1の触媒とした。

【0038】（実施例2）比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに0.2 g 担持して実施例2の触媒とした。

【0039】（実施例3）比較例1の触媒に、硝酸ニッケルを用いてNiをさらに0.2 g 担持して実施例3の触媒とした。

【0040】（実施例4）比較例1の触媒に、硝酸マグネシウムを用いてMgをさらに0.2 g 担持して実施例4の触媒とした。

【0041】＜試験・評価＞

（評価1）各触媒を評価装置にそれぞれ配置し、一酸化窒素を含む酸素過剰雰囲気モデルガスを入りガス温度400℃で流通させて、 NO_x を吸蔵させた。次にモデルガスを水素ガスに切り替えて入りガス温度400℃で流通させ、経過時間とともに生成した N_2 の量を、触媒評価装置を用いてそれぞれ測定した。 N_2 生成量の比較結果を図3に示す。

【0042】 N_2 生成量は0.01秒毎に測定しているが、モデルガスを水素ガスに切り替えた瞬間と、切り替えから0.10～0.20秒後とに、それぞれ N_2 生成のピークが観測された。この二つのピークのうちでは、0.10～0.20秒後の第2のピークがメインピークであった。また第1のピークと同時に、 NH_3 の生成が見られた。

【0043】（評価2）また各触媒を評価装置にそれぞれ配置し、窒素元素の同位元素である ^{15}N から形成された一酸化窒素（ ^{15}NO ）を含む酸素過剰雰囲気モデルガスを入りガス温度400℃で流通させて、 $^{15}\text{NO}_x$ を吸蔵させた。次にモデルガスを NH_3 ガスに切り替えて入りガス温度400℃で流通させた。この $^{14}\text{NH}_3$ は、質量数14の ^{14}N 元素のみから形成されている。

【0044】アンモニア脱硝反応は次式で示される。したがって、脱硝反応によって $^{15}\text{NO}_x$ が $^{14}\text{NH}_3$ で還元されるのなら、生成する N_2 は ^{15}N と ^{14}N とが結合した $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ばかりでなければならない。

【0045】 $\text{NO} + \text{NH}_3 + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O}$
そこで経過時間とともに生成した $^{15}\text{N}_2$ の量と、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ の量を、触媒評価装置を用いてそれぞれ測定した。生成量の比較結果を図4及び図5に示す。

【0046】図4及び図5からわかるように、生成した N_2 には $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ ばかりでなく $^{15}\text{N}_2$ が多く含まれている。また、評価1と同様に0.01秒毎に生成量の観測を行ったところ、 $^{15}\text{N}_2$ は0.20秒後でも所定量生成して評価1と類似したパターンを示しているのに対し、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ は初期に生成した後は急激に減衰して0.40秒後にはほとんどゼロになっていた。

【0047】 $^{15}\text{N}_2$ は $^{15}\text{NO}_x$ どちらの反応によって生成したものであり、それが上記のように0.04秒後でも所定量生成している。また $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ は $^{15}\text{NO}_x$ と $^{14}\text{NH}_3$ との反応によって生成したものであり、初期に集中して生成している。

【0048】つまり、初期には $^{14}\text{NH}_3$ が $^{15}\text{NO}_x$ と反応するが、 $^{14}\text{NH}_3$ がFeなどのアンモニア吸着材に吸着した後は、 $^{14}\text{NH}_3$ は $^{15}\text{NO}_x$ とほとんど反応せず、 $^{15}\text{NO}_x$ から供給された ^{15}N のみからなる $^{15}\text{N}_2$ が多く生成していることから、吸着した $^{14}\text{NH}_3$ が触媒的に作用する反応が主流となっていることが認められる。したがって、評価1の二つのピークのうちメインピークであった第2のピークは、第1のピークと同時に生成する NH_3 の触媒作用の効果によるものである。

【0049】さらに実施例どうしを比較すると、Ni、Coなどを担持した方が $^{15}\text{N}_2$ の生成量が多いことから、アンモニア吸着材を担持することが望ましいことがわかる。

【0050】（比較例2） $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 120 g にPtを1.0 g とKを0.2モル担持した NO_x 吸蔵還元型触媒を比較例2の触媒とした。

【0051】（実施例5）比較例2の触媒に、硝酸鉄を用いてFeをさらに0.2 g 担持して実施例5の触媒とし

た。

【0052】（実施例6）比較例2の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 0.2 g 担持して実施例6の触媒とした。

【0053】（実施例7）比較例3の触媒に、硝酸ニッケルを用いてNiをさらに 0.2 g 担持して実施例7の触媒とした。

【0054】（実施例8）比較例2の触媒に、硝酸マグネシウムを用いてMgをさらに 0.2 g 担持して実施例8の触媒とした。

【0055】＜試験・評価＞評価1と同様にして N_2 生成量を測定し、その比較結果を図6に示す。

【0056】図6より、 NO_x 吸蔵材としてKを担持した場合には、実施例5～8のようにアンモニア吸着材を担持した方が N_2 の生成量が多いことが明らかである。

【0057】（実施例9）比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 1.0 g 担持して実施例9の触媒とした。

【0058】（実施例10）比較例1の触媒に、硝酸コバルトを用いてCoをさらに 2.0 g 担持して実施例10の触媒とした。

【0059】＜試験・評価＞評価1と同様にして N_2 生成量を測定し、比較例1及び実施例2の触媒の結果とともにその比較結果を図7に示す。

【0060】図7からわかるように、Coの担持量が多く

なるほど N_2 の生成量が増加している。これは、アンモニア吸着材が多いほど吸着するアンモニアが多くなり、その結果、吸着した NH_3 による触媒作用が大きくなったものと考えられる。

【0061】

【発明の効果】すなわち本発明の NO_x 浄化用触媒及び NO_x 浄化方法によれば、 NH_3 自身が触媒的に作用して NO_x を浄化するので、 NH_3 の使用量は僅かであり、触媒上で生成した NH_3 を利用することもできる。したがって NH_3 の浪費や排出を大幅に抑制することができ、かつ NH_3 ボンベなどを搭載する必要がないので、自動車排ガスなどの NO_x を浄化するのに最適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の作用を示す説明図である。

【図2】 NH_3 の電子供与を示す説明図である。

【図3】実施例及び比較例の触媒による N_2 の生成量比を示すグラフである。

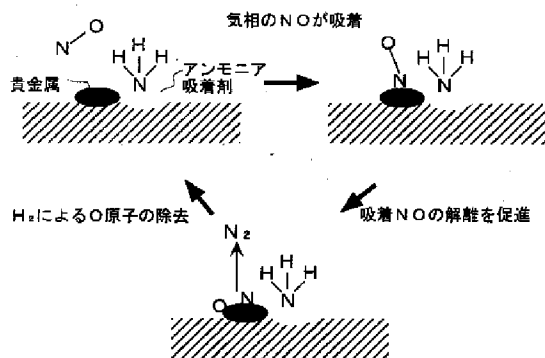
【図4】実施例及び比較例の触媒による $^{15}N_2$ の生成量比を示すグラフである。

【図5】実施例及び比較例の触媒による $^{15}N^{14}N$ の生成量比を示すグラフである。

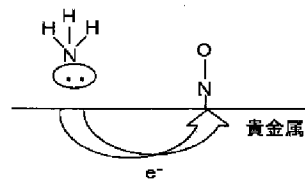
【図6】実施例及び比較例の触媒による N_2 の生成量比を示すグラフである。

【図7】実施例及び比較例の触媒による N_2 の生成量比を示すグラフである。

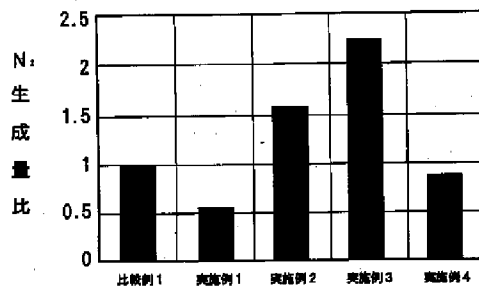
【図1】



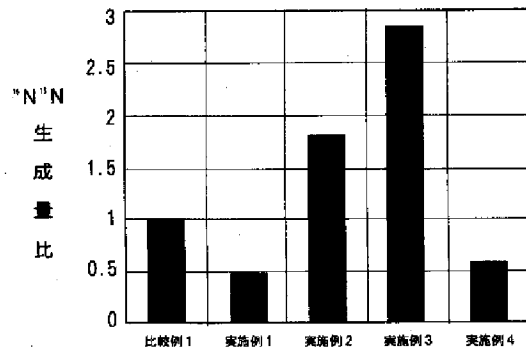
【図2】



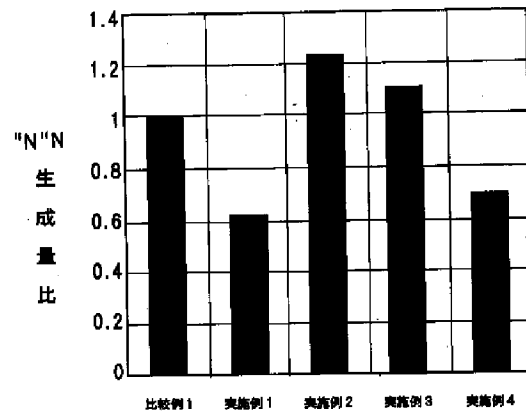
【図3】



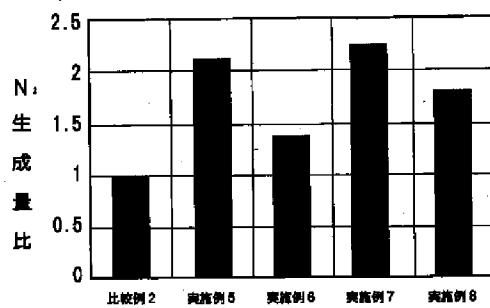
【図4】



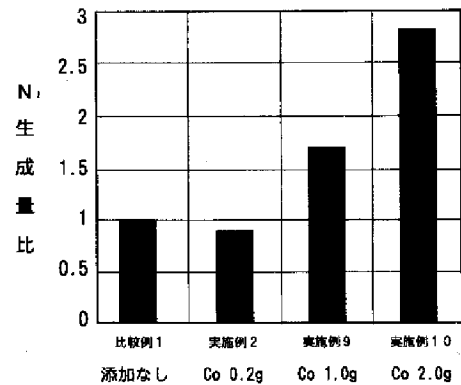
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F 0 1 N 3/10

// B 0 1 J 20/06

識別記号

F I

B 0 1 J 20/06

B 0 1 D 53/36

テーマコード (参考)

C

1 0 2 B

F ターム(参考) 3G091 AA02 AB01 AB06 AB08 AB09
BA00 BA14 BA39 CA17 CA18
CA19 CB02 DA01 DA02 DA04
DB10 FB10 FB11 FB12 GA01
GA06 GA20 GB01X GB01Y
GB02Y GB03Y GB04Y GB05W
GB06W GB07W GB09X GB10X
GB10Y GB16X HA11 HA18
4D048 AA06 BA01X BA01Y BA03X
BA14Y BA30X BA36X BA36Y
BA37X BA37Y BA38X BA38Y
BA41X CD01 EA04
4G066 AA02B AA12B AA13B AA16B
AA20C AA27B CA28 CA29
DA02 FA12 FA22
4G069 AA01 AA03 BA01B BC01A
BC08A BC10A BC10B BC38A
BC66A BC66B BC67A BC67B
BC68A BC68B BC69A BC75B
CA02 CA03 CA13